

F1

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-174517

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)6月22日

H 01 L 21/225  
21/205

D 8518-4M  
7739-4M

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ダイアモンド半導体の製造方法

⑰ 特 願 平2-301341

⑱ 出 願 平2(1990)11月7日

⑲ 発 明 者 平 林 敬 二 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
⑳ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
㉑ 代 理 人 弁理士 福森 久夫

目次

1. 発明の名称

ダイアモンド半導体の製造方法

2. 特許請求の範囲

ダイアモンド結晶上にドナーとして働く不純物を含む膜を積層させる工程と、加熱することにより、該不純物を該膜内から該ダイアモンド結晶内へ固相-固相拡散させる工程とを、少なくともも有するダイアモンド半導体の製造方法であって、該ドナーとして働く不純物として、リチウムまたはリチウムを含有する化合物を用いることを特徴とするダイアモンド半導体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、電子材料等に有用な、ダイアモンド半導体の製造方法に関する。

[従来の技術]

従来より、周期律表のⅢb族の元素またはⅤb族の元素などがドーピングされた、いわゆるダイアモンド半導体は、Siなどの半導体よりもバン

ドギャップが極めて大きい(5.4 eV程度)、正孔の移動度が大きい、電子の移動度もSiとほぼ同じである、比誘電率が小さい、熱伝導率が大きい等の利点を有している。

このダイアモンド半導体の製造方法としては、従来より下記(a)～(d)の方法が知られている。

(a) 不純物のイオンを高エネルギー状態にして、それをダイアモンド結晶に照射することにより、その不純物イオンをダイアモンド結晶内に注入する方法(イオン注入法)。

(b) 基体上にダイアモンド結晶を気相合成する際に、ダイアモンド結晶用原料ガスの導入と一緒に、不純物を含むガス(ドーピングガス)を導入する方法。

(c) 基体上にダイアモンド結晶を気相合成する際に、ダイアモンド結晶原料の液状有機化合物中にⅡ、Ⅲ、Ⅴ、Ⅵ族の元素を含む化合物を溶解して、不純物を導入する方法。

(d) ダイアモンド結晶上に不純物を含む膜を積

層し、加熱することで不純物をダイヤモンド結晶中に固相-固相拡散させる方法(特開平1-308900号公報)。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、上記(a)~(d)の従来の方法には、各々以下のような課題があった。

まず(a)のイオンを注入する方法においては、20keV以上という高エネルギーでイオンを注入するので、得られるダイヤモンド半導体に放射線損傷による欠陥が生じやすく、また、イオン注入の為の高価な装置を必要とする。

また、(a)~(d)いずれの方法においても、ホウ素を導入することにより、安定にp型半導体を作成することができるが、窒素、リンの導入により作成したn型半導体は、再現性が悪く、また、抵抗値も $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度以上であり、 $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の低抵抗値が得られない。また、イオン注入法でリチウムイオンをダイヤモンドに導入しn型半導体を得ることができるが、イオン注入後に千数百度でアニール処理する必要

[作用]

以下に本発明の作用を本発明の詳細な構成とともに説明する。

本発明者は、その目的を達成すべく鋭意検討の結果、ダイヤモンド結晶上にドナーとして働く不純物を含む膜を積層させる工程と、加熱することにより該不純物を該膜内から該ダイヤモンド結晶内へ固相-固相拡散させる工程を有するダイヤモンド半導体の製造方法において、該ドナーとして働く不純物として、リチウムまたはリチウムを含有する化合物を用いることにより、安価で再現性よく低抵抗のダイヤモンド半導体を製造することが可能であることを見出した。

以下、本発明の製造方法を詳細に説明する。

本発明の方法におけるダイヤモンド結晶には、たとえばダイヤモンド単結晶、Si, Ta, Mo, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の基板上に気相法によって成膜されたダイヤモンド多結晶、およびダイヤモンド単結晶基板上に気相法によって成膜されたダイヤモンドエピタキシャル結晶などが含

があるなど生産性に問題がある。

このように、従来は、安価で再現性のよい、低抵抗のn型半導体ダイヤモンドを作成することができなかった。

本発明は、前記従来技術の問題点に鑑みなされたもので、その目的は、ダイヤモンドの気相合成において安価で再現性よく、低抵抗値のn型のダイヤモンド半導体を製造することができるダイヤモンド半導体の製造方法を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

本発明によるダイヤモンド半導体の製造方法は、ダイヤモンド結晶上にドナーとして働く不純物を含む膜を積層させる工程と、加熱することにより、該不純物を該膜内から該ダイヤモンド結晶内へ固相-固相拡散される工程とを、少なくともも有するダイヤモンド半導体の製造方法であって、該ドナーとして働く不純物として、リチウムまたはリチウムを含有する化合物を用いることを特徴とする。

まれる。

なお、使用するダイヤモンド結晶の形状は、膜状に限定されるものではない。

本発明に用いられる、リチウムまたはリチウムを含有する化合物としては、たとえばリチウム単体(Li)、酸化リチウム(Li<sub>2</sub>O)、水酸化リチウム(LiOH)、塩化リチウム(LiCl)などをあげることができるが、Liを含有するものであればいずれのものでもよい。

本発明の方法においては、まず上述のような不純物を含む膜をダイヤモンド結晶上に積層形成する。

積層形成方法の一態様としては、たとえば不純物が分散している液をダイヤモンド結晶上に塗布し、その塗膜を適当な方法で固化する方法等を挙げることができる。

塗布の方法は、適度に均一の成膜が可能であれば特に限定されるものではなく、たとえばスピンコート法等により行なうことができる。

また、塗布する分散液は、成膜性が適度に良好

な分散液であれば特に限定されるものではなく、不純物の種類に応じて適当な溶媒を用いればよい。

さらに、不純物の分散性を保つ目的で適当な有機バインダーなどを加えて分散液を調製してもよい。

たとえば、金属リチウムを不純物として用いる場合、アルコール系溶媒に金属リチウムを溶解し、その溶液をダイヤモンド結晶上に塗布することができる。

また、 $R_nSi(OH)_{4-n}$  の構造式で示されるようなケイ素系化合物に、上述したような不純物を添加して分散液とすることもできる。

さらに、上述したような不純物を、適当な金属水酸物コロイド、金属酸エステル、金属アルコール等に加えて分散液とすることもできる。そのうちの金属アルコールとしては、たとえばエチレンシリケートやシリコンテトラエトキシドなどを挙げることができる。

また、他の積層形成方法としては、リチウム

を挙げることができ、より好ましくは800～1000℃である。

加熱時間は、ダイヤモンド半導体の所望の電気伝導度に応じて適宜設定することが必要で、特に限定されるものではないが、たとえば30分～100時間、好ましくは1時間～10時間程度行えばよい。

また、その加熱は反応室内に例えば $N_2$ ガス、希ガス、 $O_2$ ガス等を導入しつつ行なえばよい。ガスの圧力は、たとえば100～1000 Torr、流量は、1ℓ/min程度導入する。

上述のようにして不純物を拡散して、所望のダイヤモンド半導体を形成した後に、不純物含有膜を除去する必要がある場合には、たとえばエッチングなどにより除去することができる。エッチング液として、種々の酸やアルカリ、たとえばHF溶液、KOH溶液などを用いることにより容易に膜を除去することができる。

本発明の方法に用いることのできる製造装置は、上述したような不純物を固相-固相拡散で

またはリチウム含有化合物を真空中(10<sup>-4</sup> Torr以上)で、抵抗加熱法、電子銃蒸着法を用いて、ダイヤモンド膜上に形成する等の方法を挙げることができる。

膜中における不純物濃度としては1～10<sup>4</sup> ppmが好ましく、10～10<sup>3</sup> ppmがより好ましく、20～500 ppmが最適である。

また、膜厚としては0.1～10 μmが好ましく、1～5 μmがより好ましい。

本発明の方法においては、上述のような膜の積層形成の後に、加熱することにより不純物を膜内からダイヤモンド結晶内へ固相-固相拡散させる。

その加熱条件は、不純物が固相-固相拡散して所望の電気伝導度を示すダイヤモンド半導体を得られるように設定すればよく、不純物の種類、ダイヤモンド結晶の状態、ダイヤモンド半導体の所望の電気伝導度などに応じて適宜設定することが必要であり、特に限定されるものではないが、たとえば好ましくは600～1200℃程度の温度

を加熱を行なう手段を有する装置であればよい。

また、種々の基板上に気相法によりダイヤモンド薄膜を形成する方法としては、たとえば熱フィラメントCVD(化学的気相蒸着)法や、マイクロ波プラズマCVD法、高周波プラズマCVD法、直流プラズマCVD法などを挙げることができ、特に限定されるものではない。

第2図に本発明に用いることのできるダイヤモンドの形成装置の一例を示す。

この装置は、従来よりダイヤモンド薄膜などを形成するために用いられるマイクロ波プラズマCVD装置である。

この装置は、プラズマ発生室4内部に基体5を載置するための手段と、プラズマ発生室4に反応ガスを供給する系6と、マイクロ波発振器7からマイクロ波を導入するための導波管8と、排気系9とを備えた構成を有する。

この装置を用いてダイヤモンド結晶膜を形成する場合には、まずプラズマ発生室4内を減圧し、

反応ガス供給系6により例えば水素ガスおよび炭化水素ガス等をその流量を調節しつつ導入し、プラズマ発生室4内を所定圧に保持し、マイクロ波発振器7によりプラズマ発生室4内にマイクロ波無極放電を発生させ、この放電により、励起状態の炭化水素、水素を生成させて、基体5上にダイヤモンドを生成する。

このように形成したダイヤモンド膜上に、前述したように、リチウムまたはリチウム含有化合物を含む膜を積層させ、さらに、加熱することにより、リチウムが固相-固相拡散によりダイヤモンド中に拡散し、n型半導体ダイヤモンドが得られる。

#### [実施例]

次に本発明の実施例を示す。

##### (実施例1)

まず第2図に示す装置を用い、以下の条件で、Si(100)基板(15mm×15mm、厚さ0.5mm)に厚さ約3μmのダイヤモンド多結晶膜を形成した。

以上のようにして得られたダイヤモンド半導体は、比抵抗 $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度のn型半導体であった。

##### (実施例2)

まず、実施例1と同様にして、ダイヤモンド薄膜をSi基板上に形成した。

次に、炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)を純水中に1.5g/100mlの割合で溶解し、さらにメチルセロソルブ溶液に溶解した。この溶液をSi基板上のダイヤモンド膜上にスピナーを用いて回転数2000rpmで15秒間塗布した。さらに、この基板を大気中において、150℃で20分間ベーキングを行なった。

次いで、この基板を、N<sub>2</sub>ガスを1ℓの流量で導入しつつ、常圧下で拡散炉により950℃で2時間、固相-固相拡散を行なった。

次いで、ダイヤモンド膜上の塗膜をHF溶液により除去し、ダイヤモンド半導体を作成した。

以上のようにして得られたダイヤモンド半導体は、比抵抗 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度のn型半導体であつた。

原料ガス ; COガス 5SCCM

H<sub>2</sub>ガス 100SCCM

ガス圧 ; 20 Torr

マイクロ波 ; 2.45GHz

放電電力 ; 600W

基板温度 ; 880℃

なお、この膜がダイヤモンド結晶であることは、ラマン分光分析法により確認した。

次に、金属リチウムをエチルアルコールに2.0g/100mlの割合で溶解し、さらに、メチルセロソルブ溶媒に溶解させた。この溶液を前記基板のダイヤモンド膜上にスピナーを用いて回転数2500rpmで15秒間塗布した。さらに、この基板を大気中において、150℃で20分間ベーキングを行なった。

次いで、この基板を、N<sub>2</sub>ガスを1ℓの流量で導入しつつ、常圧下で拡散炉により900℃で1時間、固相-固相拡散を行なった。

次いで、ダイヤモンド膜上の塗膜をHF溶液により除去し、ダイヤモンド半導体を作成した。

た。

##### (実施例3)

まず、実施例1と同様にして、ダイヤモンド薄膜をSi基板上に形成した。

次に、Si基板上のダイヤモンド膜上にフッ化リチウム(LiF)を真空蒸着(抵抗加熱法、圧力 $1 \times 10^{-6}$  Torr)により膜厚約2000Å形成した。

次いで、この基板を、N<sub>2</sub>ガスを1ℓの流量で導入しつつ、常圧下で拡散炉により800℃で2時間、固相-固相拡散を行なった。

次いで、ダイヤモンド膜上の塗膜をHF溶液により除去し、ダイヤモンド半導体を作成した。

以上のようにして得られたダイヤモンド半導体は、比抵抗 $50 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度のn型半導体であった。

#### [発明の効果]

以上説明したように、本発明によれば、低抵抗値のn型半導体ダイヤモンドを形成することが可能となった。

本発明で得られたn型半導体ダイヤモンドは、  
高出力半導体や高温で使用可能な半導体など巾広  
い分野に利用することが可能である。

#### 4. 図面の簡単な説明

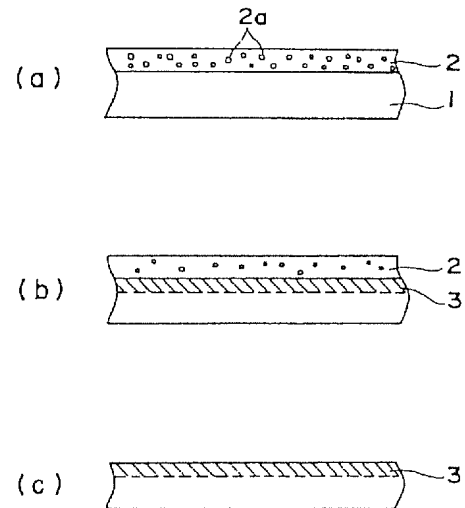
第1図(a)～(c)は本発明の製造方法にお  
ける工程を概略的に示す模式図である。

第2図は、ダイヤモンド形成に用いることで  
きる装置の一例を示す模式図である。

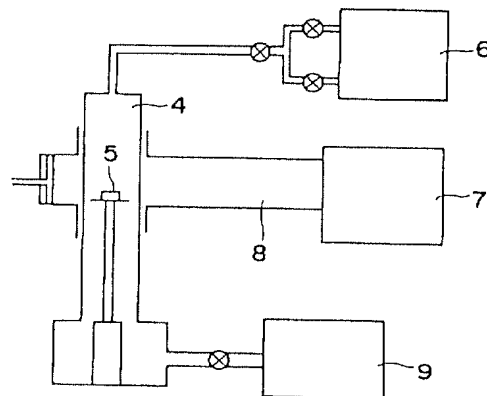
#### (符号の説明)

1…ダイヤモンド結晶、2…不純物含有膜、  
2a…不純物、3…ダイヤモンド半導体、4…プ  
ラズマ発生室、5…基体、6…反応ガス供給系、  
7…マイクロ波発振器、8…導波管、9…排気  
系。

### 第 1 図



### 第 2 図



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-174517

(43)Date of publication of application : 22.06.1992

(51)Int.Cl.

H01L 21/225

H01L 21/205

(21)Application number : 02-301341

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 07.11.1990

(72)Inventor : HIRABAYASHI KEIJI

## (54) MANUFACTURE OF DIAMOND SEMICONDUCTOR

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To form N-type diamond of low resistance value at a low cost and with excellent reproducibility, in the vapor phase synthesis of diamond, by using lithium or lithium containing compound as impurities acting as donor.

**CONSTITUTION:** The pressure inside a plasma generating chamber 4 is reduced; for example, hydrogen gas, hydrogen carbide gas, etc., are introduced while the flow rate is adjusted; the inside of the chamber 4 is kept at a specified pressure. In the chamber 4, non-polarized discharge of microwave is generated by a microwave oscillator 7; by the discharge, hydrogen carbide and hydrogen in the excited state are formed; thus diamond crystal 1 is formed on a substrate 5. A film 2 containing lithium or lithium containing compound is laminated on the formed diamond film, and further heated. As the result of solid phase-solid phase diffusion, the lithium is diffused in the diamond. Thereby N-type diamond semiconductor 3 of low resistance value can be formed, at a low cost and with excellent reproducibility.

